

## 5. FLUIDI TERMODINAMICI

### 5.1 Introduzione

Un sistema termodinamico è in genere rappresentato da una quantità di una determinata materia della quale siano definibili le proprietà termodinamiche. Se tali proprietà sono uniformi nello spazio la quantità di materia in questione può essere definita **fluido termodinamico**. Un fluido termodinamico può essere costituito da una o più sostanze presenti in uno o più stati di aggregazione della materia.

Un fluido termodinamico costituito da un'unica sostanza caratterizzata da una **composizione chimica uniforme** in tutta la sua massa e invariabile nel tempo si dice **sostanza pura**. Un fluido termodinamico costituito da più sostanze pure perfettamente miscibili tra loro è chiamato **miscela**.

Come si è detto un fluido termodinamico si può presentare in uno o più stati di aggregazione della materia che vengono denominati "fasi". **Definiremo "fase" di una sostanza pura una sua regione omogenea dal punto di vista fisico.**

In conseguenza della variazione dello stato termodinamico, ogni sostanza può sempre passare da una fase all'altra. Questo passaggio prende il nome di **transizione di fase** o anche "cambiamento di stato di aggregazione": quest'ultima denominazione è alla base dell'inesatta denominazione di "cambiamento di stato" con la quale talvolta il fenomeno è chiamato. Un cambiamento di stato è invece l'effetto di una trasformazione termodinamica che può o no dar luogo anche a un cambiamento di fase.

Quando il fluido termodinamico è una miscela, ogni sostanza che la compone può comparire in una o più fasi: la miscela resta allora un fluido termodinamico solo se la composizione chimica resta uniforme e invariabile in tutta la sua massa quale che sia la fase considerata.

### 5.2 Regola delle fasi o di GIBBS

Le proprietà caratteristiche di un fluido termodinamico che si presenta in una o più fasi sono descritte dalla cosiddetta **equazione di stato**, questa è una funzione matematica che lega tra loro le sue grandezze di stato togliendo ad alcune di esse la loro indipendenza.

Quando tale funzione è troppo complessa essa viene rappresentata graficamente e, questa rappresentazione, dà luogo a un **diagramma di stato**.

L'equazione di stato di un generico sistema si può scrivere nella forma:

$$f(p, v, T, \dots) = 0 \quad (5.1)$$

espressione che mostra simbolicamente come, per il sistema considerato, tutte le grandezze di stato sono legate attraverso la funzione  $f$  che è detta equazione di stato. L'equazione può coinvolgere un numero qualsiasi di grandezze di stato tuttavia il valore di alcune di esse non è indipendente: il numero delle grandezze di stato che possono assumere valori indipendenti è determinato dalle caratteristiche del sistema ovvero dal numero  $C$  delle sue componenti chimiche e dal numero  $F$  delle fasi in cui esse sono presenti.

**Si dice varianza V di un sistema in equilibrio termodinamico il *numero dei gradi di libertà del sistema* ovvero il *numero delle grandezze di stato intensive che possono assumere valori indipendenti* senza che cambi il numero della fasi presenti.**

E' evidente che la frase "...che possono assumere valori indipendenti" corrisponde a dire "...che possono essere imposti liberamente" ovvero i cui valori possano essere variati senza che cambi il numero delle fasi presenti.

La varianza di un sistema chimicamente e fisicamente eterogeneo, formato da un numero **C** di componenti chimicamente distinti, in un certo numero **F** di fasi fisicamente distinte, può venir valutata attraverso la *regola delle fasi di Gibbs* che determina il numero **V** di *grandezze di stato intensive indipendenti* che definiscono univocamente lo stato fisico di un sistema in equilibrio termodinamico. La **regola delle fasi di Gibbs** si esprime nella relazione:

$$V = C - F + 2 \quad (5.2)$$

ovvero lo stato del sistema è individuato quando si conosce un numero di coordinate intensive pari a quello dei componenti meno quello delle fasi più due.

Applicando tale regola si osserva che:

- Per un sistema termodinamico costituito da due componenti presenti in una sola fase si ottiene:  $V = 2 - 1 + 2 = 3$ . Per esempio, sono sistemi di questo tipo: l'aria atmosferica rappresentata come una miscela tra aria secca e vapor d'acqua; una massa di acqua e alcool in fase liquida; un volume di idrogeno e ossigeno entrambi in fase gassosa,
- Per un sistema termodinamico costituito da un solo componente presente in una sola fase (un sistema chimicamente e fisicamente omogeneo:  $C=1, F=1$ ) si ottiene:  $V = 1 - 1 + 2 = 2$ ; sono necessarie cioè solo due coordinate intensive per definirne lo stato. Ciò significa che se si assumono tre coordinate caratterizzanti il sistema, come  $p, v$  e  $T$ , esiste, come si è visto a proposito dei "diagrammi di processo" nel cap. 3, una equazione di stato del tipo  $f(p,v,T)=0$  la cui forma dipende dalle proprietà della sostanza considerata. Il sistema quindi è a 2 variabili indipendenti ed ogni sua coordinata intensiva può essere espressa in funzione delle altre due. Per esempio, sono sistemi di questo tipo: una massa d'acqua liquida, un certo volume di gas, una massa di metallo.
- Per un sistema termodinamico costituito da un solo componente presente in due fasi distinte si ottiene:  $V = 1 - 2 + 2 = 1$ . Per esempio, sono sistemi di questo tipo: una massa di acqua e ghiaccio; un certo volume di gas parzialmente condensato; una massa di metallo parzialmente fusa.

E' interessante notare che per un sistema termodinamico costituito da un solo componente presente in tutte tre le fasi (solida, liquida, gassosa) si ottiene:  $V = 1 - 3 + 2 = 0$ . Ciò significa che il sistema non ha in questo caso alcun grado di libertà, non appena viene variato il valore di una sua grandezza di stato sparisce una delle tre fasi presenti. Questo stato si definisce **punto triplo** della sostanza.

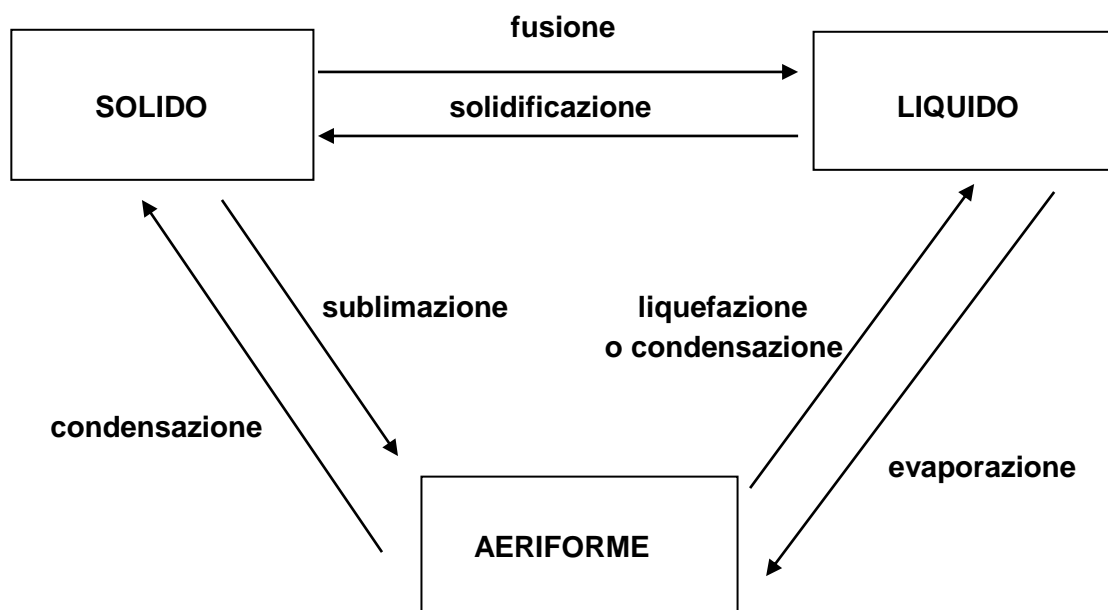
La regola delle fasi fu ottenuta nel 1875 da *Josiah Willard Gibbs*, docente di Fisica e Matematica alla Yale University. La relazione fu il risultato di una teoria generale dell'equilibrio dei sistemi eterogenei, sviluppata da Gibbs tra il 1875 ed il 1878.

### 5.3 Cambiamenti di fase

Gli stati di aggregazione o *fasi* in cui la materia si presenta sono tre: *solido*, *liquido*, *aeriforme*. All'interno di ognuna di queste tre fasi sono possibili, come si vedrà, delle distinzioni che possono dar luogo a differenti denominazioni: valga per tutte l'esempio della fase aeriforme all'interno della quale una sostanza si suole denominare più vapore o gas a seconda che la fase aeriforme sia o no in stati termodinamici prossimi a quelli nei quali può avvenire il cambiamento di fase. I passaggi tra le diverse fasi prendono i nomi seguenti:

- Passaggio da solido a liquido fusione
- Passaggio da liquido a solido solidificazione
- Passaggio da solido a aeriforme sublimazione
- Passaggio da aeriforme a solido condensazione (brinamento)
- Passaggio da aeriforme e a liquido liquefazione o condensazione
- Passaggio da liquido a aeriforme evaporazione

Nella pratica, tuttavia, entrambi i passaggi di fase del vapore (da vapore a solido e anche da vapore a liquido) si indicano con il nome di condensazione.



**Figura 5.1** Nomenclatura dei passaggi di fase

Sia dato un sistema costituito da due fasi della medesima sostanza compresenti in equilibrio: la condizione di equilibrio viene detta condizione di saturazione ed entrambe le fasi vengono dette sature. Per esempio, un sistema in cui siano compresenti liquido e vapore indica che esso è in *condizioni di saturazione* cioè è costituito da *liquido saturo* e *vapore saturo*.

In tale situazione, un sistema bifase, monocomponente ha, come sopra ricordato, variabilità pari a 1: ciò equivale ad ammettere che è possibile la variazione di una sola grandezza termodinamica intensiva se si vuole mantenere il sistema in tali condizioni (senza che sparisca una delle fasi presenti).

Nella realtà, tuttavia, i sistemi non sono sempre in equilibrio. Si consideri ad esempio un sistema isolato costituito da una porzione di spazio di volume  $V$  nel quale, dopo che è stato fatto il vuoto venga introdotta una massa  $m$  di sostanza in fase liquida il cui volume specifico è  $v$ . Se  $V > m \cdot v$  immediatamente ha inizio il fenomeno di *evaporazione* e lo spazio  $V - m \cdot v$ , inizialmente vuoto, si riempie di vapore. Il fenomeno perdura, facendo passare dalla fase liquida a quella di vapore una quantità sempre maggiore della massa  $m$ , fino a raggiungere la condizione di saturazione: la fase liquida della sostanza si presenta a questo punto in condizioni di liquido saturo, quella aeriforme in condizioni di vapore saturo e il sistema, finalmente in equilibrio, permane in condizioni immutate nel tempo. In questa situazione si può assumere che il numero di molecole che ad ogni istante passano dalla fase liquida a quella aeriforme è pari al numero di molecole che compiono il passaggio inverso.

Se si misura la pressione all'interno della fase aeriforme si trova un determinato valore che rappresenta la pressione di saturazione del vapore per lo stato termodinamico al quale si trova il sistema: questo stesso valore è anche detto tensione di vapore del liquido. La *pressione di saturazione* è quindi calcolabile come:

$$p_{\text{sat}} = f(T) \quad (5.3)$$

Un'espressione utilizzata per il calcolo può assumere la forma:

$$\ln(p_{\text{sat}}) = A - B/T \quad (5.4)$$

con  $A$ ,  $B$  costanti che dipendono unicamente dal fluido.

**È questa la differenza sostanziale del comportamento dei vapori saturi rispetto a quello dei gas, per i quali, come si vedrà, la  $p$  non è funzione solo della temperatura ma anche del volume secondo l'equazione di stato.**

Se, mantenendo costanti tutte le altre grandezze di stato, si aumenta il volume  $V$  le condizioni di equilibrio si raggiungono sempre alla medesima pressione di saturazione ma aumenta la massa  $m_v$  della sostanza che cambia di fase. Può accadere che il volume  $V$  del sistema sia così grande che il liquido continui a evaporare senza mai raggiungere la pressione di saturazione del vapore: in tal caso tutto il liquido passerà in fase aeriforme e le condizioni raggiunte alla fine del transitorio saranno di **vapore non saturo** o di **gas** a seconda di quanto grande è il volume  $V$ .

Si noti che, mantenendo  $V$  costante ma cambiando la temperatura del sistema, la pressione di saturazione (o tensione di vapore del liquido) varia secondo una funzione crescente della temperatura in genere di tipo esponenziale; e varia anche in questo caso la massa  $m_v$  della sostanza che cambia di fase. Si indica con il nome **titolo del vapore  $x$**  il rapporto  $m_v/m$  dove  $m$  è la massa della sostanza. Si può scrivere anche:

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad (5.5)$$

dove  $m_l$  è la massa della sostanza in fase liquida.

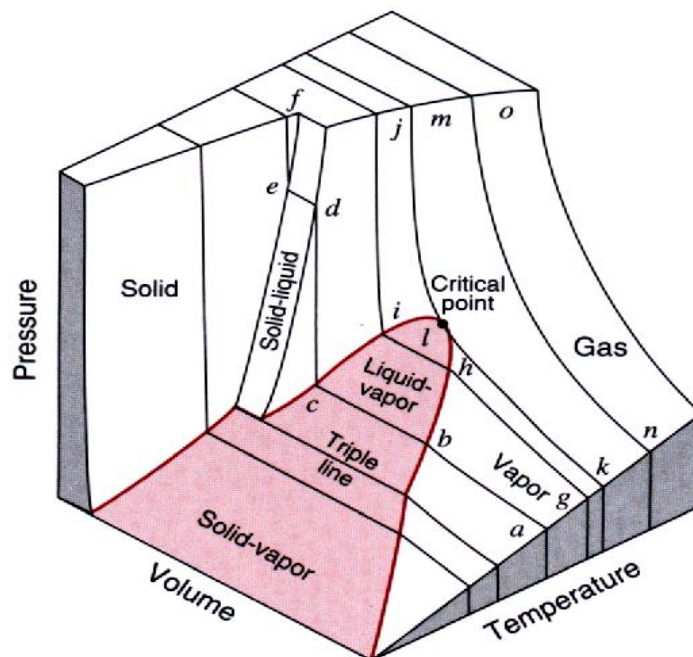
Il passaggio da una fase all'altra non avviene in modo gratuito ma richiede dell'energia in quote diverse per ogni sostanza. L'energia necessaria a provocare il passaggio di fase dell'unità di massa di una determinata sostanza, in condizioni iniziali e finali di saturazione, prende il nome, secondo il passaggio considerato, di: *calore di fusione (solidificazione)*, *calore di sublimazione (condensazione)* o *calore di evaporazione (condensazione)* di quella sostanza e la sua unità di misura è [J/kg]. Il **calore di evaporazione r** (o di vaporizzazione) può essere calcolato dalla relazione seguente Equazione di *Clapeyron*:

$$r = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot (v_v - v_l) \quad (5.6)$$

Il calore di evaporazione è una funzione della sola temperatura, si annulla in corrispondenza della temperatura critica.

#### 5.4 Diagrammi di Stato

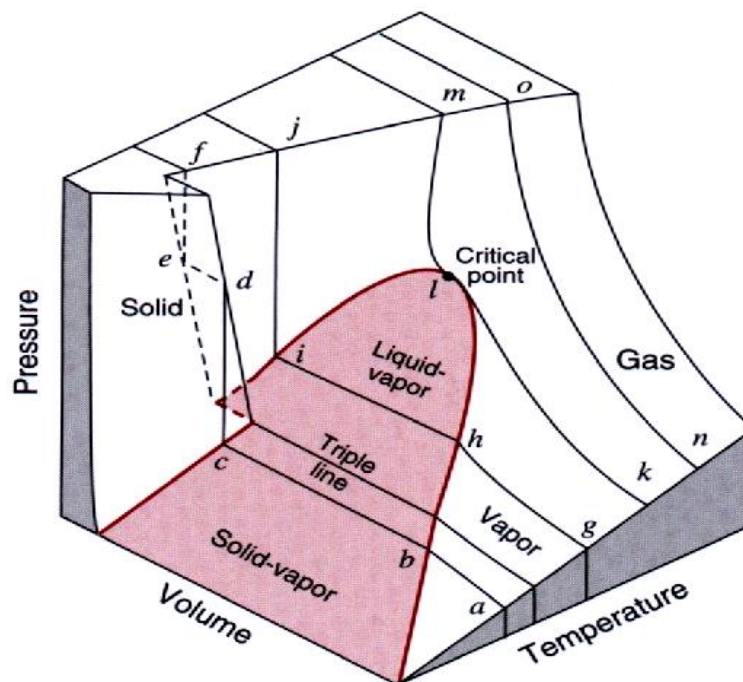
Se si considerano tutti gli stati di aggregazione in cui può presentarsi una sostanza pura, rappresentate su un sistema di coordinate spaziali le grandezze  $p, v, T$  il legame funzionale esistente tra di esse è rappresentabile graficamente come una superficie continua formata dall'insieme delle singole superfici che descrivono ognuna gli stati della sostanza nelle singole fasi o in condizione bifasica. Se si considera un diagramma  $p-v-T$ , è possibile descrivervi il comportamento di una sostanza distinguendo (vedi figura 5.2) le zone in cui coesiste un equilibrio bifase dalle zone in cui la sostanza considerata si trova in equilibrio in un dato stato di aggregazione molecolare.



**Figura 5.2** Diagramma p-v-T per una sostanza pura.

Tracciando le linee isobare (uguale pressione) o le linee isoterme (uguale temperatura) è possibile seguire i cambiamenti di fase. Le curve p-v-T si presentano come in figura 5.3: è da notare il comportamento caratteristico dell'acqua (ma anche di antimonio, bismuto e gallio) che presentano una diversa inclinazione delle superfici di separazione solido - liquido. Tali sostanze infatti, durante il processo di solidificazione aumentano il volume specifico.

Nel diagramma p-v-T è possibile evidenziare il **punto triplo**: ovvero la condizione per la quale coesistono in equilibrio le tre fasi. Per ciascuna sostanza al punto triplo corrispondono valori delle grandezze p, v, T rigorosamente definiti. Per l'acqua, per esempio,  $p = 611 \text{ Pa}$ ,  $v = 0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $T = 273,16 \text{ K}$  ( $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



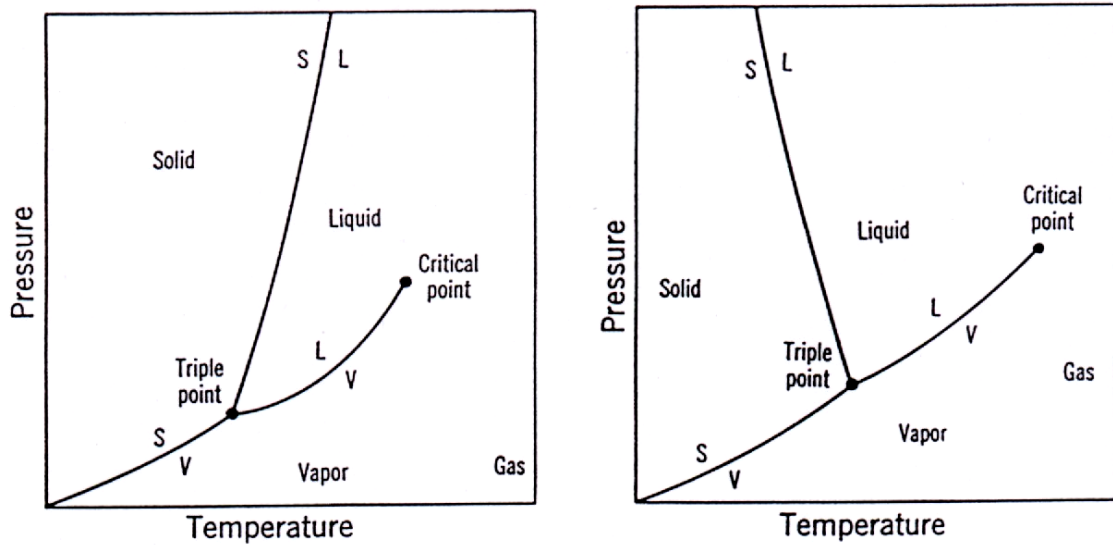
**Figura 5.3** Diagramma p-v-T per l'acqua

Proiettando le diverse superfici nel piano p-T, è possibile ottenere il diagramma di equilibrio. In una tale rappresentazione le aree a due fasi si riducono a linee: i cambiamenti di fase avvengono infatti a pressione e temperatura costanti (figura 5.4).

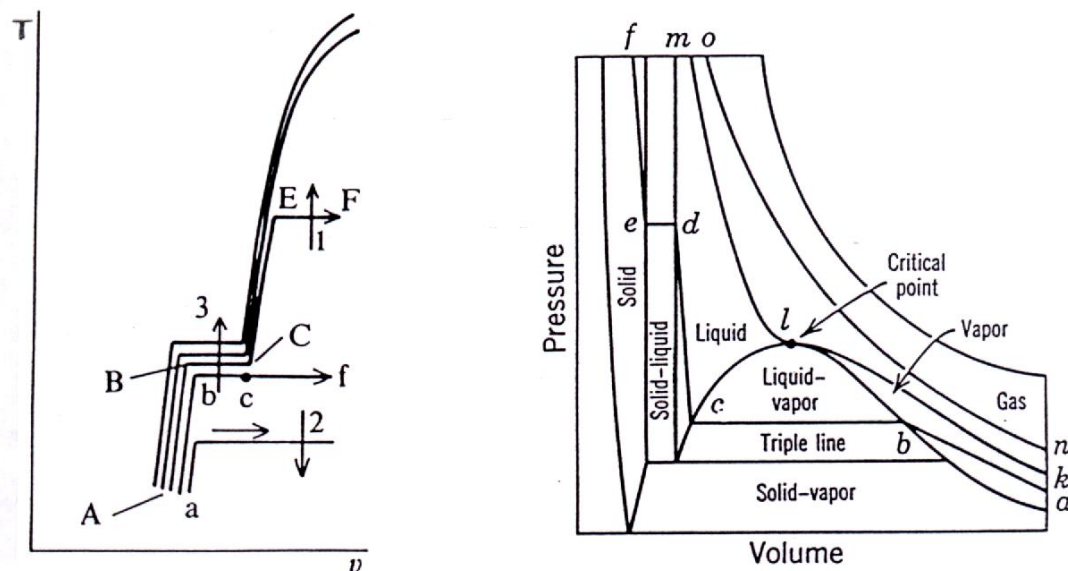
Possono essere interessanti anche i diagrammi T-v e p-v: nel primo, proiettando una linea isobara, è possibile seguire i passaggi di fase (vedi in figura 5.5) e rilevare le eventuali anomalie nel comportamento.

Il secondo è utilizzabile soprattutto per seguire le trasformazioni liquido-vapore: in esso si può infatti evidenziare con chiarezza la curva che delimita l'equilibrio bifase liquido-vapore. Tale curva (detta **curva limite** o campana di *Andrews*) culmina nel **punto critico**, caratteristico di ciascuna sostanza. Il punto critico è caratterizzato dal fatto che tutte le proprietà dei due stati di aggregazione diventano identiche. Esso costituisce il limite oltre il quale non si riesce a distinguere, percorrendo una trasformazione isoterma, lo stato di aggregazione liquido da quello aeriforme: oltre tale isoterma (detta critica) si parla genericamente di fluido.

Se il sistema effettua una trasformazione isoterma (a temperatura inferiore a quella critica: vedi figura) che parte da uno stato di equilibrio in fase liquida L e che termina in uno stato di equilibrio in fase aeriforme G, il punto di partenza corrisponde ad uno stato di **liquido sottoraffreddato**, ovvero di liquido ad una temperatura inferiore rispetto a quella propria del corrispondente stato di saturazione (di liquido saturo), posto sulla curva limite, ad uguale pressione  $p_L$ ; mentre lo stato di arrivo è detto di **vapore surriscaldato**, ovvero di vapore ad una temperatura superiore rispetto a quella del corrispondente stato di saturazione (di vapore saturo secco), posto sulla curva limite, ad uguale pressione  $p_G$ .



**Figura 5.4** Diagramma di equilibrio p-T per una sostanza pura (a), per l'acqua (b)



**Figura 5.5** Diagrammi T-v e p-v per una sostanza pura

**Tabella 5.1.** Valori caratteristici (punto critico, punto triplo) per alcune sostanze.

Sostanza	$p_T$ [bar]	$T_T$ [K]	$T_{EN}$ [K]	$p_c$ [bar]	$T_c$ [K]
He			4,22	2,29	5,19
H <sub>2</sub>	0,068	13,81	20,39	12,97	33,23
N <sub>2</sub>	0,128	6,15	77,35	33,94	126,20
O <sub>2</sub>	0,0027	54,82	90,19	50,80	154,77
H <sub>2</sub> O	0,00611	273,16	373,15	220,55	647,13
CO <sub>2</sub>	5,17	216,48		73,77	31,04
NH <sub>3</sub>	0,06	315,37	239,8	112,97	132,40

## 5.5 Equazioni di stato

Sulla base del postulato noto come *regola delle fasi*, per un fluido puro comprimibile monofase, qualsiasi grandezza intensiva può essere descritta come funzione di solo altre due grandezze intensive. Le relazioni che coinvolgono la pressione  $p$ , la temperatura  $T$  ed il volume specifico  $v$  assumono grande importanza, sono note come equazioni di stato e possono essere date nella forma implicita:

$$f(p, v, T) = 0 \quad (5.1)$$

Lo scopo più ovvio di una tale relazione è l'utilizzo che se ne può fare per la determinazione del comportamento  $p$ - $v$ - $T$  di una sostanza in un determinato intervallo di valori.

Nel prossimo capitolo si approfondirà questo argomento considerando una classe di fluidi termodinamici molto interessanti: i gas ideali.

### BIBLIOGRAFIA

R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. *The properties of gases & liquids*. Mc Graw Hill int. Ed. - Fourth Ed. 1987

K. Wark. *Advanced thermodynamics for engineers*. Mc Graw Hill int. Ed. - 1995

A. Cavallini, L. Mattarolo. *Termodinamica Applicata*. CLEUP - Padova - 1992